Über den Einfluß eines elektrischen Feldes auf die innere Reibung von Flüssigkeiten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Helmut Menz
aus Eberswalde

Tag der Promotion: 22. April 1939
Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juni 1938

1 9 3 9

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

N 4

Referenten:
Prof. Dr. H. A. Stuart
Prof. Dr. A. Wehnelt

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

D 11

Sonderdruck aus „Annalen der Physik“ 5. Folge, Band 34, Heft 8. 1939
Printed in Germany

Meinen lieben Eltern!

In einem Kapillarviskosimeter wird der Einfluß hoher elektrischer Felder auf die innere Reibung dielektrischer Flüssigkeiten untersucht. Es zeigt sich, daß für das Auftreten eines Effektes in hohem Maße der Reinheitsgrad der Flüssigkeit verantwortlich ist, indem bei sorgfältig gereinigten Präparaten geringer Leitfähigkeit keine bzw. nur unerhebliche Viskositätsänderungen, bei schwacher, künstlicher Erhöhung der Leitfähigkeit einiger Präparate geringe Zunahmen, Polaritätseffekte und eine charakteristische Abhängigkeit von der Frequenz des angelegten Wechselfeldes beobachtet werden. Es werden verschiedene mögliche Ursachen der Einwirkung diskutiert, wobei festgestellt wird, daß eine meßbare Beeinflussung infolge eines Orientierungseffektes bei polaren Flüssigkeiten nicht eintritt und diese wohl allein auf zwei entgegengesetzt wirkende Ioneneffekte wie Impulsübertragung seitens der Ionen und Wärmewirkung durch den elektrischen Strom zurückzuführen ist.

I. Einleitung

Über den Einfluß elektrischer und magnetischer Felder auf die innere Reibung von dielektrischen Flüssigkeiten liegen bisher, insbesondere aus den letzten Jahren, eine Reihe von Arbeiten vor[1]). Diese Untersuchungen führen aber zu wenig übereinstimmenden, zum Teil sogar recht widersprechenden Feststellungen einer Viskositätsänderung überhaupt als auch ihrer Größenordnung, so daß es äußerst schwierig ist, in die Natur dieses recht verwickelten Viskositätseffektes einzudringen, der zudem sehr verschieden erklärt wird. Der Zweck dieser Arbeit sollte die Untersuchung sein, ob eine meßbare Änderung infolge einer *Orientierung* der Moleküle oder größerer Molekülkomplexe der Flüssigkeit durch ein äußeres Feld eintritt oder ob die Einwirkung durch andere Ursachen wie *Ionenbewegung*,

1) Eine Zusammenfassung der älteren experimentellen Arbeiten findet sich bei M. Trautz u. E. Fröschel, Ann. d. Phys. [5] **22**. S. 223. 1935. Sie sind nur insofern von Bedeutung, als sie die verschiedensten Meßmethoden aufzeigen. Ferner: R. O. Herzog, H. Kudar u. E. Paersch, Naturw. **21**. S. 662. 1933; Phys. Ztschr. **35**. S. 446. 1934; S. Dobiński, Phys. Ztschr. **36**. S. 509. 1935; P. Sokolow u. S. Sosinski, C. R. de l'URSS, Moskau, Bd. IV. S. 135. 1935; Acta Physicochimica URSS, Bd. V. S. 433 u. 691. 1936. Nr. 3; Y. Björnståhl u. K. O. Snellman, Kolloid-Ztschr. **78**. S. 258. 1937. Nr. 3.

Wärmewirkung und *Elektrostriktion* zustande kommt. Das Vorhandensein eines Orientierungseffektes wird durch die positiven Resultate bei den Untersuchungen von Raha und Chatterjee[1]) über den Einfluß eines magnetischen Feldes auf den Reibungskoeffizienten von Flüssigkeiten nahegelegt. Diesen Arbeiten wurde bei der Inangriffnahme vorliegender Untersuchungen besondere Bedeutung zugemessen, da im Magnetfeld ein Orientierungseffekt nicht von anderen im elektrischen Feld auftretenden, störenden Effekten verdeckt oder überlagert wird.

Für die Durchführung einwandfreier, präziser Untersuchungen ergaben sich folgende Forderungen: 1. Konstruktion eines Viskosimeters, bei dem das Feld unmittelbar auf die Flüssigkeit wirkte. Dadurch wurde einmal die durch eine Glaskapillare verursachte Abschirmung des Feldes im Inneren der Flüssigkeit vermieden, zweitens wurde die Gefahr der Elektrostriktion in starken Feldern herabgesetzt. 2. Verwendung eines homogenen, definierten Feldes und hoher Feldstärken bis in die Nähe der Durchschlagsspannung. 3. Anwendung sowohl von Gleichspannungs- als auch von Wechselspannungsfeldern verschiedener Frequenz. 4. Um festzustellen, ob ein Orientierungseffekt vorliegt oder welche Rolle die Dipole der Flüssigkeit spielen, mußten einmal polare Flüssigkeiten sowohl der aliphatischen als auch der aromatischen Klasse, dann aber auch unpolare Substanzen gewählt werden.

II. Versuchsanordnung[2])

a) Kapillarrohr und Verbindungsteile

Ein KPG-Rohr K_P (vgl. Abb. 1) aus Duranglas mit einer Länge von 20 cm und einer lichten Weite von 20,09 mm ist mit Endschliffen versehen, in die Duranglasstopfen S_1 und S_2 eingeschliffen sind. In das Rohr sind zwei zylindrisch gedrehte, vergoldete und blankpolierte

1) P. K. Raha u. S. D. Chatterjee, Indian Journ. of Phys. Bd. IX. Part V. Nr. 38. S. 445. 1935 u. Bd. X. Part V. S. 399. 1936.

2) Es wurde zuerst versucht, die Methode der konstanten Ablenkung mit einem Couetteviskosimeter für die Messungen zu verwenden, um die Abhängigkeit von der Wahl der Meßmethode zu verfolgen. Die Anordnung war ähnlich der von Björnståhl und Snellman (a. a. O.) gewählten, wobei jedoch das Feld hier zwischen zwei konzentrischen, gegeneinander isolierten Zylindern durch die Flüssigkeit senkrecht zur Rotationsachse verlief. Die Versuche blieben leider ergebnislos, da der Couetteapparat sich für Messungen im elektrostatischen Feld als ungeeignet erwies. Es gelang nicht, den koaxial zwischen den Zylindern aufgehängten Torsionszylinder derart symmetrisch zu zentrieren, daß sich die im Feld auftretenden elektrostatischen Kraftwirkungen auf den Torsionszylinder nach allen Richtungen aufhoben.

Halbrundmessingstücke M_1 und M_2 so eingepaßt, daß sie (mit möglichst engem Zwischenraum) an der Wandung des Rohres anliegen und der Abstand ihrer ebenen Flächen genau 0,5 mm beträgt. Der Abstand der beiden Messingstücke wird durch zwei geschliffene Spiegelglasplatten P_1 und P_2 mit einer Dicke von 0,5 mm bei 0,01 mm Toleranz fixiert. Die Glasstreifen haben dabei einen gegenseitigen Abstand von 0,5 mm, so daß in der Mitte des Rohres eine Kapillare mit genau quadratischem Querschnitt von 0,5 mm Seitenlänge gebildet wird. Um zu verhindern, daß die Flüssigkeit zwischen den Metallflächen und den Glasstreifen hindurchläuft, sind alle Flächen

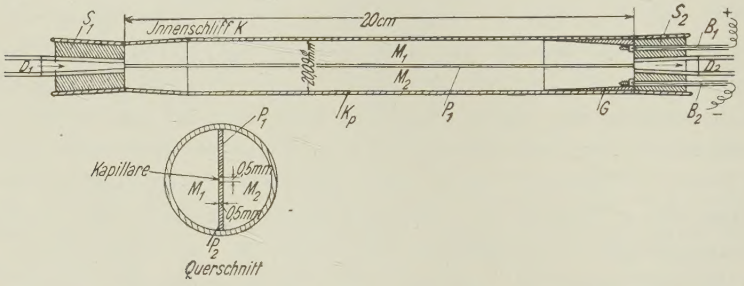

Abb. 1. Kapillarrohr

auf das genaueste plan geschliffen und die Glasplatten beiderseitig auf die Metallflächen aufgekittet[1]). Das eine Ende der Halbrundmessigstücke ist konisch gedreht und mit den dazwischen liegenden Glasplatten in das KPG-Rohr, das bei K verengt ist, eingeschliffen, so daß durch diesen Innenschliff ein Hindurchfließen zwischen Rohrwandung und Metall verhindert wurde. Der Konus am anderen Ende, auf den ein Glasschliff G aufgepaßt ist, diente zur Fixierung des ersten Konus beim Einschleifen und Einsetzen in das Rohr. Die Spannungszuführung zu den beiden, durch die Glasplatten gegeneinander isolierten Kondensatorplatten erfolgt durch zwei zylindrische Bohrungen B_1 und B_2 im Glasstopfen. Zwei in konische Innenschliffe der Glasstopfen eingesetzte Duranglasröhrchen D_1 und D_2 stellen die Verbindung der Kapillare mit den beiden vertikalen Viskosimeterschenkeln V_1 und V_2 her. Der eine Schenkel des Viskosimeters (vgl. Abb. 2) ist zu drei Glaskugeln K_1, K_2 und K_3 erweitert, deren enge Ansätze mit Marken versehen sind. Der andere Schenkel wird von einer Kugel K_4 und zwei Ansatzrohren A_1 und A_2 gebildet. Da im Kapillarrohr und in den Viskosimeterschenkeln nur

1) Hierzu diente Zelluloseazetat in Azeton gelöst, da das Zelluloseazetat von den verwendeten Substanzen nicht angegriffen wird.

Schliffe zur Verwendung gelangen und ein Arbeiten mit Kitt fast vollständig vermieden wird, so ist die Forderung höchster Reinheit bei dieser Konstruktion erfüllt.

Das Viskosimeter mit dem horizontal gelagerten Kapillarrohr befand sich in einem Ölbadthermostaten, dessen Temperatur auf 0,1° C konstant gehalten wurde.

b) Elektrischer Teil: Spannungsquellen und Spannungs- und Frequenzmessung

1. Zur Erzeugung der Gleichspannung bis 1000 Volt (Feldstärke 20 kV/cm) wurde eine Hochspannungsbatterie, aus Akkumulatoren- und Anodenbatterien bestehend, verwendet.

2. Zur Erzeugung der Wechselspannung von 1000 Volt bei Frequenzen von 50 und 500 Hz diente ein Spannungswandler, der primärseitig entweder vom Wechselstromnetz oder von einem Wechselstromgenerator mit variabler Frequenz zwischen 400 und 600 Hz gespeist wurde.

3. Um Messungen über einen ausgedehnten Frequenzbereich zu ermöglichen, wurde ein Kippschwingungsgerät mit Kippglimmlampe verwendet, in dessen zweiter Verstärkerstufe ein Hochspannungstransformator lag, der sekundärseitig Spannungen bis 2000 Volt in einem Frequenzbereich von etwa 20—320 Hz lieferte. Da der Verlauf der über dem Viskosimeter liegenden Wechselspannung für die Auswertung der Messungen bekannt sein mußte, wurden sowohl die mit dem Frequenzgerät als auch die mit dem Generator in 2. erzeugten Spannungskurven verschiedener Frequenz mit der Braunschen Röhre untersucht und aufgenommen. Die mit dem Generator erzeugten Spannungskurven waren recht gut sinusförmig, die mit dem Frequenzgerät ein wenig verzerrt und ungleichmäßig.

4. Wechselspannung sehr tiefer Frequenz bis etwa 2 Hz wurde durch Kommutieren der Gleichspannung mittels eines Umpolschalters nach Maßgabe der gewünschten Wechsel erzielt.

III. Meßmethodik

a) Gang der Messung (vgl. Abb. 2)

Ein bestimmtes Volumen der Flüssigkeit (etwa 40 cm^3) wurde zunächst durch das Ansatzrohr A_1 bei mit der Wasserstrahlpumpe verbundenem Hahn H_1 und geschlossenem Hahn H_2 in das Viskosimeter eingesaugt, bis die Kugeln K_1, K_2 und K_3 gefüllt waren. Nachdem A_1 geschlossen und H_1 über ein $CaCl_2$-Rohr R nach außen geöffnet worden war, wurde jetzt H_2 mit der Pumpe verbunden und die Flüssigkeit nach K_4 zurückgesaugt. Abermalige Umstellung

von H_1 zur Pumpe und Öffnen von H_2 nach R brachte die Flüssigkeit wieder in den linken Schenkel zurück. Sobald die Temperatur des Ölbades hinreichend konstant geblieben war, wurden H_1 und H_2 mit der Außenluft über R verbunden und die Zeit gemessen, während der Flüssigkeitsmeniskus von der Marke M_1 bis zur Marke M_2 absank. Diese Messungen wurden in wechselnder Folge bei kurzgeschlossener Zelle und bei angelegter Spannung wiederholt. Nach abgeschlossener Meßreihe wurde das Vikosimeter entleert, indem das Überlaufgefäß $\ddot{U}$ auf den Schliff des Ansatzrohres A_2 gesetzt, mit der Pumpe verbunden und die Flüssigkeit nach $\ddot{U}$ hinaufgesaugt wurde.

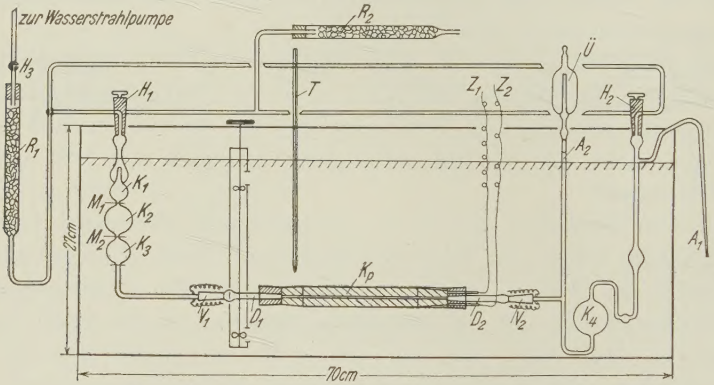

Abb. 2. Gesamtanordnung

Für den Ausfluß aus Kapillaren mit quadratischem Querschnitt ergibt sich aus den hydrodynamischen Bewegungsgleichungen bei laminarer Strömung die pro Sekunde ausgeflossene Flüssigkeitsmenge zu $Q = -0{,}562\,\frac{a^4}{\eta}\cdot\frac{dp}{dl}$ [1]) in Analogie zum Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, woraus sich $\eta = 0{,}562\,\frac{a^4\cdot h\cdot\varrho\cdot g}{l\cdot V}\,T$ [2]) berechnet. Bei Relativmessungen ist die Änderung des Reibungskoeffizienten beim Anlegen des Feldes proportional der Änderung der Durchflußzeit.

b) Behandlung der Substanzen, Leitfähigkeitsmessungen

Sämtliche Substanzen wurden getrocknet, einer wiederholten fraktionierten Destillation unterzogen und dann sofort zur Messung

1) Handb. d. Exp.-Phys. IV. 4. Teil, S. 146. a = halbe Seitenlänge, l = Länge der Kapillare, p = mittlerer Flüssigkeitsdruck, η = Reibungskoeffizient.

2) T = Ausflußzeit des in K_2 befindlichen Flüssigkeitsvolumens V, h = mittlerer Niveauunterschied der Flüssigkeit in den beiden Schenkeln, ϱ = Dichte der Flüssigkeit.

in das Viskosimeter eingefüllt. In einigen Fällen wurde auch eine elektro-chemische Reinigung durch Anlegen einer hohen Gleichspannung versucht. Nur bei sorgfältiger Behandlung und Reinigung des Apparates und der Substanzen konnten reproduzierbare Verhältnisse erhalten werden.

Die spezifische Leitfähigkeit der Substanz wurde in einem Leitfähigkeitsgefäß durch Strom- und Spannungsmessung bzw. bei Substanzen sehr geringer Leitfähigkeit durch Messung der Entladungszeit eines Kondensators ermittelt. Zur ständigen Kontrolle während der Messungen wurde außerdem der durch die Substanz in der Viskosimeterzelle hindurchfließende Strom direkt gemessen.

IV. Fehlerquellen

Die Reproduzierbarkeit der Messungen der Durchflußzeit für ein und dieselbe Substanz hängt ab: 1. Von den Schwankungen des Apparates. 2. Von den Beobachtungsfehlern. Zu 1. Bei leichtflüchtigen Substanzen, insbesondere bei Äther, verdampft bei jedem Zurücksaugen ein wenig der Substanz in das Viskosimeter hinein, wodurch die Druckhöhe h zunimmt. Dieser Verlust äußert sich in einem Gang (stetige Abnahme) der Durchflußzeit, der aber bei Relativmessungen in Rechnung gesetzt werden kann. Temperaturschwankungen können bei der starken Temperaturabhängigkeit des Reibungskoeffizienten von Flüssigkeiten die Reproduzierbarkeit stark herabsetzen, so daß es notwendig wurde, die Temperatur für eine Serie von Messungen auf mindestens 0,1° C konstant zu halten. Zu 2. Die Beobachtungsfehler erstrecken sich in der Hauptsache auf die Zeitmessung. Bei einem Beobachtungsfehler von 0,1 Sek. beträgt der relative Fehler bei einer Durchflußzeit von 300 Sek. $0{,}3\,{}^0/_{00}$. Die verwendete Stoppuhr war mit einer Normaluhr verglichen und auf Unregelmäßigkeiten in der Gangart überprüft worden.

V. Meßergebnisse

a) Benzol

1. Benzol der Firma Haardt & Co. (Dielkometer-Labor.) wurde über Natrium getrocknet und dann sorgfältigst destilliert. Die Leitfähigkeit betrug $3\text{—}4 \cdot 10^{-13}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Im Gleich- und Wechselspannungsfeld ($\nu = 50$ Hz) von 20 kV/cm konnte nur eine Änderung von 0,23 Sek. im Mittel bei einer Durchflußzeit von 357 Sek., das sind etwa $0{,}7\,{}^0/_{00}$, festgestellt werden, die an der Grenze der Meßfehler [$\pm$ 0,2 Sek. oder $\pm\, 0{,}6\,{}^0/_{00}$ [1])] liegt.

1) Streuung der Meßwerte ohne bzw. mit Feld gemittelt.

2. Das reine Präparat wurde mit Wasser gesättigt[1]), wobei die Leitfähigkeit auf $10^{-12}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ und mehr[2]) anstieg. Im Gleichspannungsfeld von 20,5 kV/cm wurde eine geringe Zunahme von 3,5 ‰ im Mittel gefunden.

b) Äthyläther

1. Äther, pro analysi, der Firma Schering-Kahlbaum wurde über Natrium getrocknet und 2mal destilliert. Die Leitfähigkeit des frisch bereiteten Präparates betrug $2 \cdot 10^{-13}$. Wie aus der Tab. 1 ersichtlich wird, in der die Änderung der Durchflußzeiten im

Tabelle 1

Äthyläther, getrocknet und destilliert. Änderung der Durchflußzeit im Gleichspannungsfeld von 21,2 kV/cm

L. N.	Feld	t ° C	Durchflußzeit T in Sek.	Zeitdifferenz $\Delta T = T_F - T_0$ in Sek.
1	ohne	21,84	318,6	
2	ohne	21,84	318,4	
3	mit	21,84	318,1	− 0,3
4	ohne	21,83	317,9	+ 0,2
5	mit	21,82	317,6	− 0,3
6	ohne	21,82	317,4	+ 0,2
7	mit	21,82	316,9	− 0,5
8	ohne	21,82	316,7	+ 0,2
9	mit	21,81	316,6	− 0,1
10	ohne	21,81	316,5	+ 0,1
11	mit	21,80	316,3	− 0,2
12	mit	21,80	316,1	
		Mittel:	Gang = − 0,22 Sek. oder 0,7 ‰	ΔT = − 0,08 Sek. oder − 0,3 ‰

Gleichspannungsfeld für eine Meßreihe angegeben ist, sind die Differenzen allein durch den Gang in der Durchflußzeit (vgl. S. 745) bedingt, der sich im Mittel für zwei aufeinanderfolgende Messungen zu etwa 0,7 ‰ errechnet. Die Änderungen in der Durchflußzeit von −0,3 ‰ im Mittel liegen innerhalb der Fehlergrenzen (±0,1 Sek. oder ± 0,3 ‰). Tab. 2, in der die Effekte im Wechselfeld verschiedener Frequenz bis zu Feldstärken von 40 kV/cm zusammengestellt sind, zeigt geringe Zunahmen der Durchflußzeit bis 2,9 ‰,

1) Aus den Tabellenwerken von Landolt-Börnstein wurde entnommen, daß eine gesättigte Lösung bei 21° C 0,046 % Wasser enthält.

2) Die Leitfähigkeitswerte sind wegen der mit angelegtem Feld fortschreitenden Reinigung, die bei Benzol in besonders starkem Maße beobachtet wurde, unsicher.

Tabelle 2

Äthyläther, getrocknet und destilliert. Änderung der Durchflußzeit im Wechselfeld verschiedener Frequenz $t = 21{,}73$—$21{,}77^\circ$ C

Feldstärke kV / cm (Scheitelwerte)	Frequenz Hz	Durchflußzeit T in Sek.	Zeitdifferenz $\Delta T = T_F - T_0$ in Sek.
0	50 *)	313,7	
20		313,6	− 0,1
0		313,5	+ 0,1
20		313,7	+ 0,2
40		313,5	
0		312,8	+ 0,7
40		313,6	+ 0,8
0		313	+ 0,6
0		312,4	
40		313,1	+ 0,7
0		312,2	+ 0,9 oder 2,9 ‰
0		311,7	
20	320	311,8	+ 0,1
0		311,8	0
20	100	311,7	− 0,1
40	100	311,8	
0		311,6	+ 0,2
20	48	311,7	+ 0,1
40	48	311,7	
0		311,1	+ 0,5
20	28	311,2	+ 0,1
40	28	311,4	
20		310,9	+ 0,5
20	21	311,2	+ 0,3
40		311	+ 0,2
40	21	311	0
0		309,4	
20	500 **)	309,5	+ 0,1
0		309,4	+ 0,1
40	500	309,5	+ 0,2
0		309,2	+ 0,3

Gang ↓

*) Vom Wechselstromnetz.
**) Vom Wechselstromgenerator.

die jedoch nur wenig über die Meßfehler hinausgehen. Bei Umpolung der Zelle war kein Effekt zu beobachten.

2. Dem Präparat der vorhergehenden Messungen wurde 0,1 % Wasser zugesetzt. Äther nimmt bei 20° C bis zu 1,24 % Wasser auf. Die Leitfähigkeit betrug $3 \cdot 10^{-12}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Das Diagramm der Abb. 3 läßt folgendes erkennen: Während die Änderung der Durchflußzeit im Gleichspannungsfeld zunächst nur wenig um 19 Sek. oder 6,1 % schwankt, tritt nach jeder Umpolung der Elektroden in der ersten Messung ein sehr großer Effekt auf (bis zu 17 Sek. oder 22 %), der dann langsam abnimmt, um bei erneuter Umpolung wieder stark anzuwachsen. Durch diese stetige Abnahme nach der

bei jedem Polwechsel auftretenden erheblichen Änderung, bei der oft erst nach längerer Einwirkungsdauer des Feldes ein stationärer Zustand erreicht ist, und die dadurch bedingte Abhängigkeit des Effektes von der Vorgeschichte wird die Reproduzierbarkeit der

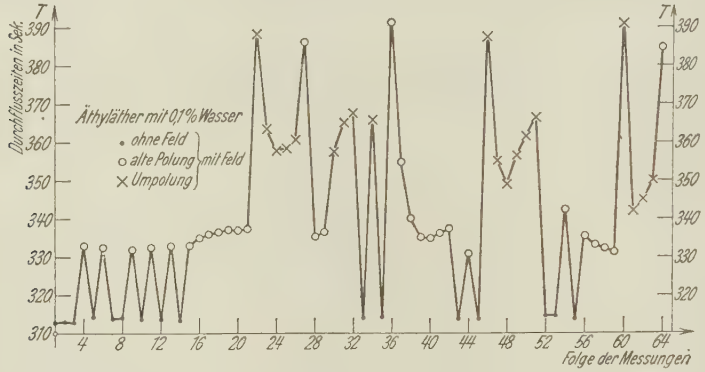

Abb. 3. Änderung der Durchflußzeit im Gleichspannungsfeld von 21,2 kV/cm bei *Umpolung*

Messungen herabgesetzt. Eine ähnliche Zeitabhängigkeit der Viskositätssteigerung bei genügend lange angelegtem Feld wurde auch im Wechselfeld beobachtet sowie bei frischen Proben beim ersten Anlegen des Feldes. Der durch das Viskosimeter hindurchfließende Strom zeigte das gleiche Verhalten: Im Moment jedes Polaritätswechsels trat ein sehr großer Strom auf, der erst nach längerer Zeit

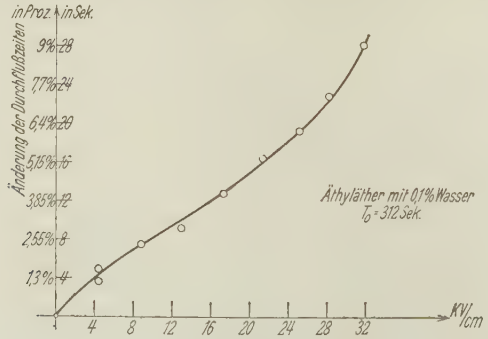

Abb. 4. Abhängigkeit des Effektes vom Gleichspannungsfeld

zum ursprünglichen Wert zurückkehrte. Abb. 4, in der die Abhängigkeit des Effektes von wachsender Gleichspannung bei gleicher Polung aufgenommen wurde, zeigt, daß er fast linear mit der Feldstärke ansteigt ohne Anzeichen von Sättigung. Es wurde ferner der Effekt in Abhängigkeit von der Frequenz gemessen und dabei ein

sehr ausgeprägtes Verhalten festgestellt (Abb. 5): Mit wachsender Frequenz nähert sich der Effekt dem Werte Null, während er mit langsamer werdender Wechselzahl stark ansteigt[1]). Wechsel ganz geringer Frequenz von einer Umpolung bis zu 2 Hz mit Hilfe des

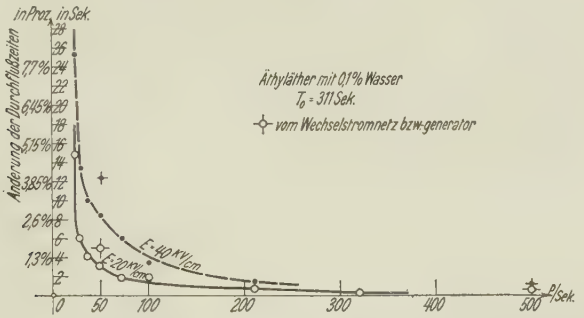

Abb. 5. Abhängigkeit des Effektes vom Wechselfeld abnehmender Frequenz

Umpolschalters ergaben Änderungen, die zwischen 19 und 24 % schwankten, so daß der Effekt für tiefe Frequenzen noch erheblich stärker anzuwachsen scheint.

Die Messungen wurden mit verschiedenen Präparaten gleicher Leitfähigkeit angestellt und waren gut reproduzierbar. Äther, pro analysi, der direkt der Flasche entnommen wurde und eine Leitfähigkeit von $3{,}5 \cdot 10^{-12}$ aufwies, zeigte Effekte von gleicher Größenordnung mit gleichem Frequenzgang. Bei Zugabe eines größeren Prozentgehaltes an Wasser bis zum Sättigungswert wurde eine Steigerung bei sonst gleichem Verlauf beobachtet.

c) Chlorbenzol

1. Chlorbenzol der Firma Haardt & Co. wurde mit einer Lösung von Na_2CO_3 und darauf mit destilliertem Wasser mehrere Male gewaschen, mit P_2O_5 getrocknet und dann mit Hilfe einer Widmerkolonne fraktioniert destilliert. Die Leitfähigkeit betrug $4 \cdot 10^{-12}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Im Gleichspannungsfeld von 21,2 kV/cm wurde stets eine unbedeutende *Abnahme* der Durchflußzeit von 2 Sek. im Mittel, das ist bei einer Durchflußzeit von 357 Sek. 5,6 ‰, festgestellt (Fehlergrenze $\pm$ 0,2 Sek. oder $\pm$ 0,6 ‰). Dagegen wurde im Wechselfeld dieselbe Frequenzabhängigkeit wie bei dem mit Wasser versetzten

1) Aus diesen und den noch folgenden Abbildungen wird ersichtlich, daß die Effekte bei der vom Generator und vom Netz erzeugten, also angenähert sinusförmigen Wechselspannung stets größer sind als die mit dem Frequenzgerät erhaltenen, die Größe des Effektes also von der Kurvenform der Wechselspannung abhängig ist.

Äther gefunden (Abb. 6). Während jedoch der Effekt beim Äther für ganz tiefe Frequenzen bis zu einmaliger Umpolung herab noch sehr stark ansteigt, ergaben die Versuche mit dem Umpolschalter beim Chlorbenzol, daß er mit langsamer werdender Umpolung wieder

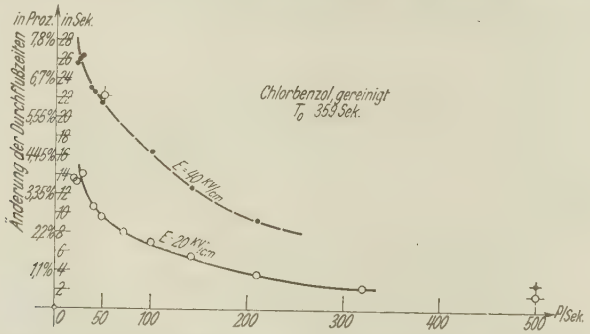

Abb. 6. Abhängigkeit des Effektes vom Wechselfeld abnehmender Frequenz

abnimmt $\left(\text{bei } \nu = \frac{1}{2}\, p/\text{sec}\colon + 2{,}3\,\%\right)$, um bei einmaliger Umpolung sogar eine geringe Abnahme von $0{,}25\,\%$ im Mittel aufzuweisen. Es scheint also im Bereich tiefer Frequenzen ein Maximum des Effektes vorzuliegen.

2. Das Präparat der vorhergehenden Messungen wurde mit Wasser gesättigt, wobei sich die Leitfähigkeit auf $2 \cdot 10^{-11}$ erhöhte.

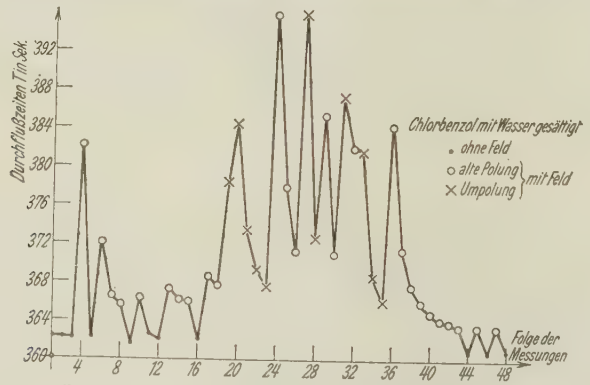

Abb. 7. Änderung der Durchflußzeit im Gleichspannungsfeld von 21,2 kV/cm bei *Umpolung*

Im Diagramm der Abb. 7 tritt mit aller Deutlichkeit in Erscheinung, daß in vollkommener Analogie mit dem Verhalten des mit Wasser gesättigten Äthers bei jeder Umpolung der Elektroden eine beträchtliche Zunahme bis zu $9\,\%$ auftritt, die bei länger angelegtem Feld schnell zurückgeht. So nimmt der Effekt nach 10 aufeinanderfolgenden Messungen mit angelegtem Feld von 6,5 auf $0{,}7\,\%$ ab.

Der Verlauf der Frequenzabhängigkeit (Abb. 8) ist ähnlich wie der bei der gereinigten Substanz. Die Messungen bei sehr tiefen Frequenzen mit Hilfe des Umpolschalters ergaben genau so wie beim gereinigten Präparat eine Abnahme von 17,1 % bei einer Perioden-

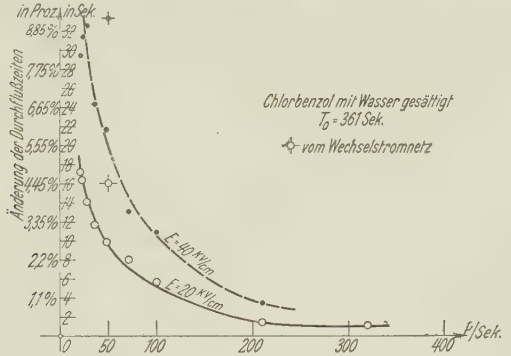

Abb. 8. Abhängigkeit des Effektes vom Wechselfeld wachsender Frequenz

dauer von 2—8 Sek. — dem größten gemessenen Effekt überhaupt — auf etwa 9,5 % bei einmaliger Umpolung.

d) Tetrachlorkohlenstoff

1. CCl_4, pro analysi, der Firma Schering-Kahlbaum wurde destilliert und dann sofort gemessen. Die Leitfähigkeit betrug $3 \cdot 10^{-15}$ bis $3 \cdot 10^{-16}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$.

2. CCl_4, pro analysi, wurde destilliert und dann mit Wasser gesättigt, wobei die Leitfähigkeit zu $1 \cdot 10^{-14}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ festgestellt wurde. Eine gesättigte Lösung enthält bei 20° C 0,084 ‰ Wasser. Bei der großen Zahl von Messungen, die im Gleichspannungsfeld von 21,2 kV/cm sowohl an der reinen Substanz als auch an der mit Wasser gesättigten ausgeführt wurden, konnten übereinstimmend nur unbedeutende, die Fehlergrenze ($\pm$ 0,3 Sek. oder $\pm$ 0,6 ‰) nicht erheblich übersteigende Zunahmen der Durchflußzeit von 2—3 Sek. im Mittel bei einer Durchflußzeit von 530 Sek. oder 3,5—5,7 ‰ beobachtet werden. Die Effekte im Wechselfeld verschiedener Frequenz bei Feldstärken von 20 und 40 kV/cm und bei Umpolung liegen ebenfalls nur zwischen 1 und 6 ‰. Sie sind jedoch derart unregelmäßig, daß eine bestimmte Abhängigkeit von der Frequenz nicht beobachtet werden konnte.

VI. Auswertung der Meßergebnisse und Diskussion

a) Orientierungseffekt

Wenn auch die an wenigen Flüssigkeiten vorgenommenen Untersuchungen bei weitem nicht ausreichen, endgültige Schlüsse zu ziehen,

so kann mit genügender Sicherheit angenommen werden, daß eine Änderung der inneren Reibung polarer Flüssigkeiten infolge eines Orientierungseffektes viel zu gering ist, um experimentell verfolgt zu werden, also innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit liegt.

Die Ergebnisse beim sorgfältig gereinigten Äthyläther im Gleichspannungsfeld zeigen sehr deutlich, daß ein Orientierungseffekt hier nicht meßbar in Erscheinung tritt und kleiner als etwa $1\,^0/_{00}$ sein muß[1]). Sie stehen mit einer Abschätzung der Größenordnung in Einklang, für welche die hydrodynamische Theorie der Viskosität verdünnter Lösungen von Jeffery[2]) — von Peterlin[3]) wesentlich erweitert — zugrunde gelegt wird, in der die spezifische Viskosität als Funktion der Größe der ellipsoidförmigen, gelösten Teilchen und der Konzentration behandelt wird. Bei Übertragung der Verhältnisse auf reine Dipolflüssigkeiten, wobei dann die Dipolmoleküle den Teilchen in Suspension entsprechen, was mit einiger Annäherung zulässig ist, handelt es sich jetzt darum, die relative Änderung der spezifischen Viskositäten durch das Feld abzuschätzen. Die Verf. errechnen für die spezifische Viskosität einen Ausdruck von der Form $\eta_{sp} = c(f_1 M_1 + f_2 M_2 + f_3 M_3)$; darin bedeuten c die Volumenkonzentration, f_1, f_2 und f_3 Faktoren, die von der Form der Teilchen abhängen und M_1, M_2 und M_3 Mittelwerte von Winkelfunktionen, die der Energieverteilung der einzelnen Teilchen auf die Richtungen des Raumes und ihren Orientierungen in der Strömung unter Berücksichtigung der Brownschen Bewegung Rechnung tragen. Bei der Bildung des Verhältnisses $\frac{\eta_{sp}^{(F)} - \eta_{sp}}{\eta_{sp}}$ läßt sich die Energieverteilungsfunktion nach Potenzen von $\mu E/kT$ (μ = Dipolmoment) entwickeln und eine Abschätzung der Winkelfunktionen dann so vornehmen, daß sich die Faktoren f_1, f_2 und f_3 herausheben. Da Glieder mit ungeraden Exponenten in der Entwicklung bei der Mittelwertsbildung Null werden und höhere quadratische Glieder wegen der Kleinheit von $\mu E/kT$ vernachlässigt werden können, so ergibt sich näherungsweise

$$\frac{\eta_{sp}^{(F)} - \eta_{sp}}{\eta_{sp}} = \left(\frac{\mu E}{kT}\right)^2 \text{ [4])}.$$

1) Daß die geringe Abnahme von $5{,}6\,^0/_{00}$ im Mittel beim gereinigten Chlorbenzol auf besondere Einflüsse eventuell auch apparativer Art zurückzuführen und nicht einer Orientierung zuzuschreiben ist, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

2) G. B. Jeffery, Proc. Roy. Soc. London (A) **102**. S. 161. 1922.

3) A. Peterlin, Naturw. **26**. S. 168. 1938; Ztschr. f. Phys. **111**. S. 232. 1938.

4) Vgl. P. Sokolow u. S. Sosinski, a. a. O.

Für Äthyläther ($\mu = 1{,}14 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.)[1] errechnet sich daraus bei einer Feldstärke von 20 kV/cm eine Änderung in η von etwa $4 \cdot 10^{-6}$ oder $4 \cdot 10^{-4}\,\%$. Eine Messung dieser außerordentlich kleinen Effekte ist nicht mehr möglich. Noch ungünstiger werden die Verhältnisse bei der Auswertung des zweiten Orientierungsbeitrages infolge der dielektrischen Anisotropie der Polarisierbarkeit der Moleküle, da hier

$$\frac{\eta_{sp}^{(F)} - \eta_{sp}}{\eta_{sp}} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2kT} E^2$$

ist, wo α_1, α_2 die elektrostatischen Polarisierbarkeiten entlang den Hauptachsen des Moleküls bedeuten. Für Benzol ergibt sich z. B. mit $\alpha_1 - \alpha_2 = 23 \cdot 10^{-25}$ [2] und $E = 20$ kV/cm eine Änderung von etwa $1{,}1 \cdot 10^{-7}$ oder $10^{-5}\,\%$.

Im magnetischen Feld ist für einen Orientierungseffekt diamagnetischer Substanzen der Beitrag infolge der Anisotropie allein maßgebend, also

$$\frac{\eta_{sp}^{(F)} - \eta_{sp}}{\eta_{sp}} = \frac{\beta_1 - \beta_2}{2kT} H^2$$

(β_1, β_2 magnetische Polarisierbarkeiten). Für Benzol

$$(\beta_1 = -\,145{,}7 \cdot 10^{-30}, \quad \beta_2 = -\,64{,}6 \cdot 10^{-30})\,[3]$$

findet man bei einer Feldstärke von 30 kG eine Änderung in η von $1 \cdot 10^{-6}$ oder $10^{-4}\,\%$, also von der gleichen Größenordnung wie der elektrische Anisotropiebeitrag. Die von Raha und Chatterjee (a. a. O.) bei einigen Flüssigkeiten beobachteten geringen Effekte in der Größenordnung von $1\,‰$ können daher kaum der Orientierung einfacher Moleküle im Feld zugeschrieben und müssen wohl auf andere Einflüsse zurückgeführt werden.

b) Ioneneffekte

Die Meßergebnisse lassen klar erkennen, daß die beobachteten Änderungen mit dem Reinheitsgrad der Substanzen und damit einer Ionenbewegung unter dem Einfluß des elektrischen Feldes in Zusammenhang stehen. Eine einwandfreie Deutung der Erscheinungen und quantitative Erfassung der Einwirkung wird aber erst dann möglich sein, wenn man über den inneren Mechanismus der Flüssigkeitsreibung völlige Klarheit gewonnen hat. Es scheinen sich zwei entgegengesetzt wirkende Effekte zu überlagern: 1. Abnahme der

1) H. A. Stuart, Molekülstruktur, Berlin 1934, 5. u. 6. Kap.

2) Dieser Wert wurde aus der Kerrkonstante und den optischen Polarisierbarkeiten von Benzol (vgl. Anm. 1) errechnet.

3) E. Matull, Ann. d. Phys. [5] **21**. S. 345. 1934.

Viskosität infolge Erwärmung der Flüssigkeit durch den elektrischen Strom. 2. Zunahme der Viskosität durch Überführung von Bewegungsgröße seitens der Ionen, deren Anzahl von der Natur und Reinheit der Flüssigkeit abhängt. Bei genügend großer Leitfähigkeit kann diese Zunahme durch den ersten Effekt vollständig überdeckt werden.

1. Die während eines Durchflusses auftretende Joulesche Wärme errechnet sich zu $Q = \frac{0{,}239 \cdot E \cdot i \cdot F \cdot l \cdot T}{V}$ cal[1]). Daraus ergibt sich eine Temperaturerhöhung von

$$\Delta t = \frac{0{,}239 \cdot E \cdot i \cdot T}{V \cdot \varrho \cdot c} = \frac{0{,}239 \cdot T}{V \cdot \varrho \cdot c \cdot K} E^2 \cdot x$$

(x = Leitfähigkeit, c = spezifische Wärme, K = Widerstandskapazität der Zelle). Bei den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Effekten ist allein der zweite Anteil maßgebend, da eine meßbare Abnahme durch Erwärmung bei den geringen Leitfähigkeiten und kleinen Reibungskoeffizienten der Substanzen praktisch nicht eintritt. So errechnete sich für Äther mit einer Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-12}$ im Felde von 20 kV/cm die äußerst geringe Temperaturerhöhung von $7 \cdot 10^{-4}$ ° C, bei Chlorbenzol mit $x = 2 \cdot 10^{-11}$ eine Erhöhung von $8 \cdot 10^{-3}$ ° C oder etwa $0{,}2\,^0/_{00}$ in η.

2. Die Ionen, die unter der Kraftwirkung des elektrischen Feldes senkrecht zur Strömungsrichtung wandern, rufen beim Übertritt von einer Flüssigkeitsschicht in die benachbarte schnellere oder langsamere vermöge ihres Bewegungsmomentes eine Änderung der Bewegungsgröße der Schichten hervor. Eine genaue quantitative Abhängigkeit dieses Ioneneffektes von der Zahl der Ionen, ihrer Masse und Geschwindigkeit quer zur Strömung läßt sich sehr schwer angeben, da die Strömungsverhältnisse in der Kapillare wenig übersichtlich sind. Der Impulsaustausch erhöht sich noch, wenn die Masse der Ionen durch Anlagerung von Dipolen vergrößert wird. Durch diese Solvatation der Ionen zu größeren Molekülkomplexen will Dobiński (a. a. O.) zu einem Teil den Einfluß der Dipole der Flüssigkeit auf den Effekt erklären. Hofmann[2]), der die in dielektrischen Flüssigkeiten durch elektrische Felder verursachten Bewegungserscheinungen untersucht und in einer Schlierenapparatur beim Anlegen von Gleichspannung eine mechanische Strömung polarer Flüssigkeiten von einer Elektrode zur anderen durch Wanderung

1) Vgl. Fußnote 2 S. 744, E = Spannung, i = Stromstärke, F = Querschnitt der Kapillare. Es wird dabei angenommen, daß innerhalb der Kapillare während der Versuchsdauer keine Wärme abgeleitet wird.

2) R. Hofmann, Ztschr. f. Phys. **92**. S. 759. 1934.

einer Wellenfront beobachtet, macht ebenfalls die Ionen für diesen Flüssigkeitstransport verantwortlich. Die Ionen werden durch Anlagerung von Dipolen erheblich vergrößert und übertragen dadurch eine mechanische Kraft auf die Flüssigkeit.

Beim sorgfältig gereinigten Benzol und Äther ist die Zahl der Restionen zu gering, um bei ihrer Wanderung an die Elektroden beim Anlegen und Wechsel des Feldes störende Einflüsse auf die Strömungsgeschwindigkeit auszuüben[1]). Ob die beim gereinigten Tetrachlorkohlenstoff gemessenen geringen Zunahmen bis $5{,}7\,{}^0/_{00}$ auf eine Ionenbewegung zurückzuführen oder ob sie durch andere Einflüsse verursacht sind, läßt sich bei der Unregelmäßigkeit und Kleinheit der Effekte nicht angeben. Daß bei Sättigung des Benzols und Tetrachlorkohlenstoffs mit Wasser unerhebliche, die Fehlergrenze wenig übersteigende Effekte wahrgenommen werden, hat seinen Grund wohl darin, daß diese Flüssigkeiten bei geringer Tendenz zur Ionenbildung nur sehr geringe Mengen an Wasser aufnehmen können, so daß eine Steigerung der Ionenzahl schwierig ist. Dagegen bewirken beim Äther und Chlorbenzol bei Zusatz von Wasser die jetzt in genügender Anzahl an die Elektroden wandernden H^+- und OH^--Ionen, die die Leitfähigkeit der Substanz auf 10^{-12} und mehr erhöhen, eine meßbare, mit größer werdender Wanderungsgeschwindigkeit linear ansteigende Änderung. Bei Umpolung wandern sofort sämtliche an den Elektroden haftenden Ionen beider Arten in entgegengesetzter Richtung und rufen dadurch die bei jedem Polwechsel auftretenden bedeutenden Polaritätseffekte hervor. Langsames Abklingen des Stromes auf einen konstanten Wert nach anfänglich starkem Stromstoß bei jedem Polwechsel, d. i. elektrolytische Reinigung durch Abwanderung der Ladungsträger an die Elektroden, geht mit der Abnahme des Effektes bei genügend lange angelegtem Feld konform. Im Wechselfeld geraten die Ionen unter Einwirkung des Feldes in Schwingungen um die Ruhelage, deren Amplitude sich aus der in der ruhenden Flüssigkeit geltenden Bewegungsgleichung des Ions $eE = \alpha \cdot v$[2]) berechnet zu

$$s = \frac{u}{d} \int_0^t V \, dt$$

und bei sinusförmiger Wechselspannung zu $s = \frac{u}{\omega \cdot d} V_0 \cos \cdot \omega t$, wo u die Beweglichkeit des Ions und d den Elektrodenabstand

1) Die äußerst geringe Zunahme bis $3\,{}^0/_{00}$ beim Äther im Wechselfeld ist sicher schon einer Ionenwirkung zuzuschreiben.

2) E = oszillierende Feldstärke, v = durchschnittliche Geschwindigkeit, α = Reibungswiderstand.

bedeuten. Die ausgeprägte Abhängigkeit des Effektes von der Frequenz und der Form der Spannungskurve läßt darauf schließen, daß der Effekt nicht nur von der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, sondern auch von der Größe der Maximalamplituden

$$s_{\max} = \frac{u}{d}\int_0^{\tau/2} V\,dt$$

(τ Periodendauer) abhängt. Da mit kleiner werdender Amplitude die Ionen eine geringer werdende Zahl von Schichten durchqueren, nimmt der Effekt ab, wenn auch die Schwingungen immer schneller erfolgen und die mittlere Geschwindigkeit der Ionen für alle Frequenzen gleich ist. Eine entscheidende Rolle spielt hierbei wohl das Strömungsgefälle in der Kapillare. Ein Maximum des Effektes, das beim Chlorbenzol und Äther im Bereich tiefer Frequenzen vorzuliegen scheint, tritt dann auf, wenn die Frequenz gerade so gewählt ist, daß die Ionen mit der Amplitude des Elektrodenabstandes zwischen den Elektroden hin- und herpendeln. Bei kleinerer Frequenz werden sie nach Maßgabe der Polwechsel mehr oder weniger lange an den Elektroden entladen und abgeschieden und geben dabei nicht zu Störungen der Strömung Anlaß, so daß der Effekt wieder abnimmt. Aus dieser ausgezeichneten Frequenz läßt sich bei bekannter Spannungskurve die mittlere Ionenbeweglichkeit aus der Gleichung

$$u = \frac{d^2}{\int_0^{\tau/2} V\,dt}$$

bzw. bei sinusförmiger Wechselspannung aus $u = \frac{d^2\,\pi}{V_0 \cdot \tau}$ berechnen. Da es nicht möglich war, genau die Frequenz zu ermitteln, bei der ein Maximum des Effektes auftritt, so kann auf Grund der Meßergebnisse nur eine Abschätzung vorgenommen werden. Für Chlorbenzol ergibt sich bei einer Frequenz von 20 Hz, in deren Nähe das Maximum angedeutet ist, eine Ionenbeweglichkeit von $10^{-4}\ \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Über Ionenbeweglichkeiten in dielektrischen Flüssigkeiten, insbesondere von H^+- und OH^--Ionen, liegen sehr wenige Daten vor: Die von Walden in „Elektrochemie Nichtwäßriger Lösungen“ [1]) angeführten Geschwindigkeiten anorganischer 1wertiger Ionen in Äthylalkohol liegen zwischen 2 und $6 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Jaffé [2]) hat die Beweglichkeit der Ionen in Hexan zu $u = 6$ und $u = 4 \cdot 10^{-4}$ gemessen.

1) P. Walden, Elektrochemie Nichtwäßriger Lösungen, 1924.
2) G. Jaffé, Ann. d. Phys. **32**. S. 148. 1910.

Nach van der Bijl [1]) läßt sich die Ionenbeweglichkeit dielektrischer Flüssigkeiten mit Hilfe folgender Formel berechnen:

$$u = \frac{1}{6\pi\eta}\sqrt[4]{\frac{12\pi\varrho e^2 RT}{(\varepsilon-1)M}},$$

woraus sich die Beweglichkeit im Chlorbenzol zu $8 \cdot 10^{-5}$ und im Äther zu $4 \cdot 10^{-4}$ bestimmt. Die Beweglichkeiten elektrolytischer Ionen in wäßrigen Lösungen sind von der gleichen Größenordnung $\left(\text{zwischen 2 und } 7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}\right)$, ausgenommen die abnorm großen Beweglichkeiten der H^+- und OH^--Ionen. Beim Äther scheint das Maximum bei erheblich tieferen Frequenzen zu liegen, da die Frequenzkurve für tiefe Frequenzen wesentlich steiler ansteigt als beim Chlorbenzol. Mit der allerdings recht unsicheren Annahme, daß die Frequenz, bei der ein Maximum auftritt, bei etwa 2 Hz liegt, errechnet sich eine Ionenbeweglichkeit von $10^{-5} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Während die beim Chlorbenzol aus den Meßergebnissen berechnete Beweglichkeit auf die richtige Größenordnung führt, ergibt sich beim Äther eine erheblich kleinere Beweglichkeit, was auf eine sehr starke Anlagerung neutraler Moleküle an die Ionen zu größeren Komplexen hindeutet.

c) Elektrostriktion

Die in starken elektrischen Feldern auftretenden elastischen Spannungen und Volumenänderungen in der Flüssigkeit wurden abgeschätzt, wobei sich eine Änderung des hydrostatischen Druckes des Dielektrikums zwischen den Elektroden beim Anlegen des Feldes in der Größenordnung von 10^3 dyn/cm^2 oder $^1/_{1000}$ Atm. ergab [2]), die bei der minimalen Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten vom Druck (für Äther, Benzol bei einer Druckänderung von 1 Atm. Änderungen in η bis zu etwa 0,1 %) keinen meßbaren Einfluß hat.

Ferner zeigt sich, daß die vom Feld ausgeübte Anziehungskraft der Elektroden, die bei 20 kV/cm etwa 40 g beträgt, zu gering ist, um eine merkliche Deformation der Kapillare hervorzurufen.

d) Vergleich mit anderen experimentellen Untersuchungen

Die Ergebnisse an Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol im Gleichspannungsfeld stehen mit denen von Dobiński (a. a. O.), der

1) H. J. van der Bijl, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**. S. 102. 1913. ϱ = Dichte der Flüssigkeit, M = Molekulargewicht, ε = Dielektrizitätskonstante (vgl. auch R. Hofmann, a. a. O.).

2) Nach Abraham-Becker, Theorie der Elektrizität, Bd. I. 1932. S. 93, errechnet sich für die Elektrostriktion in Flüssigkeiten folgender Ausdruck:

$$p_1 - p_0 = \frac{1}{2} E^2 \frac{\varepsilon+2}{3} \frac{\varepsilon-1}{4\pi}.$$

jedoch inhomogene und erheblich schwächere Felder verwendet, in Einklang. Dagegen kann Dobiński in Wechselfeldern von 50 und 500 Hz in keinem Lösungsmittel einen Effekt feststellen im Gegensatz zu den hier gefundenen, zum Teil recht großen, frequenzabhängigen Effekten. Die von ihm bei polaren aromatischen Flüssigkeiten gefundenen Abnahmen bis zu 6 %, die zu den hier am Chlorbenzol beobachteten Änderungen im Widerspruch stehen, scheinen durch Erwärmung der Flüssigkeit durch den elektrischen Strom verursacht zu sein. Denn gerade die von Dobiński untersuchten Substanzen zeichnen sich durch recht bedeutende Leitfähigkeit, großen Viskositäts- und Temperaturkoeffizienten von η aus. Aus den nachgeprüften Leitfähigkeitswerten der von ihm untersuchten Präparate der Firma Schuchardt und den angegebenen Strömungsgeschwindigkeiten und Feldstärken wurde die Temperaturerhöhung aus der Gleichung

$$\Delta t = \frac{0{,}239 \cdot E^2 \cdot x}{v \cdot \varrho \cdot c \cdot K \cdot F}$$ [1])

überschlagsweise berechnet. So ergab sich in der Tat bei Anilin[2]) mit einer Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-8}$ eine Erhöhung von 3° C, das sind bei 20° C Änderungen in η von 4,5—6 %, bei Nitrobenzol mit $x = 5 \cdot 10^{-8}$ ebenfalls 3,5°; dagegen bei Äther ($x = 2 \cdot 10^{-9}$ mit 1 % Wasser), Chloroform ($x = 2 \cdot 10^{-10}$), Xylol und anderen, bei denen Dobiński Zunahmen bzw. keine Änderungen feststellt, nur unbedeutende Erhöhungen bis etwa 0,03° C.

Die Ergebnisse der Arbeiten von Sokolow und Sosinski (a. a. O.), die während der Durchführung vorliegender Untersuchungen bekannt wurden, stimmen zum Teil recht gut mit diesen überein, wobei jedoch die Effekte wegen der höheren Leitfähigkeiten und somit geringeren Reinheit ihrer Präparate bedeutend größer sind. Während sie bei Dipolflüssigkeiten äußerst große, von der Leitfähigkeit in hohem Maße abhängige Zähigkeitszunahmen bis zu 100 % im Gleich- und Wechselspannungsfeld messen und auch die bestgereinigten Präparate noch Effekte von einigen Prozenten aufweisen, finden sie bei dipollosen und schwach polaren Flüssigkeiten keine Änderungen. Sie haben keine Möglichkeit, irgendeine Gesetzmäßigkeit bezüglich der

1) Vgl. S. 754. S. Dobiński schließt die Möglichkeit eines Wärmeeffektes aus, weil die Durchflußzeit sofort nach dem Ausschalten des Feldes zum früheren Wert zurückkehrte. Es wäre jedoch möglich, daß die Temperaturerhöhung der durch die Kapillare strömenden Flüssigkeit in den Viskosimeterschenkeln infolge der Wärmeableitung sofort rückgängig gemacht wird.

2) P. Sokolow u. S. Sosinski (a. a. O.) weisen auf Grund ihrer Ergebnisse bereits darauf hin, daß der negative Effekt an Anilin eine Folge der Erwärmung ist.

Abhängigkeit von der Frequenz festzustellen. Sie wollen die Erklärung des Effektes in einer Konvektionsbewegung der Flüssigkeit im elektrischen Felde suchen, die wahrscheinlich durch die starken inhomogenen Felder der bewegten Ionen, in denen die polaren Moleküle in eine Translationsbewegung geraten, verursacht wird. Offensichtlich müssen jedoch die großen Zunahmen auf erhöhte Ioneneffekte zurückgeführt werden, wobei eine Abnahme durch Erwärmung noch unbedeutend ist und nicht in Erscheinung tritt.

Björnståhl und Snellman (a. a. O.) finden am gereinigten Chlorbenzol bei hohen Wechselfeldern eine ähnliche Frequenzabhängigkeit nur mit dem Unterschied, daß die Effekte beträchtlich größer sind (Zunahmen bis zum 4fachen). Im Gleichspannungsfeld messen sie ebenfalls bedeutend größere Effekte. Diese Unterschiede in der Größenordnung bei etwa gleicher Leitfähigkeit derselben Substanz kann nur auf die Verschiedenheit der Meßanordnung zurückgeführt werden: Flüssigkeitsbewegung und Geschwindigkeitsgefälle im Rotationsviskosimeter sind gänzlich verschieden von denen im Kapillarviskosimeter. Während dort die Flüssigkeit dauernd unter der Feldeinwirkung steht, strömt hier fortgesetzt neue Flüssigkeit hinzu. Sie diskutieren verschiedene Theorien für die Deutung des Effektes, die mit den Erscheinungen der dielektrischen Verluste in Zusammenhang stehen. Im Chlorbenzol wollen sie eine Steigerung daraus ableiten, daß im Wechselfeld Raumladungsgebiete, die sich an den Elektroden ausbilden, in Schwingung geraten, wobei noch eine impulsübertragende, mechanische Welle durch die Flüssigkeit gesandt wird (vgl. auch Hofmann, a. a. O.).

VII. Zusammenfassung

Es wird nach einem kurzen Überblick über die bisher vorliegenden Arbeiten und Ergebnisse ein Kapillarviskosimeter beschrieben, in dem der Einfluß hoher elektrischer Felder auf die innere Reibung organischer Flüssigkeiten mit großer Genauigkeit untersucht werden kann. Es zeigt sich bei den vier untersuchten Flüssigkeiten Benzol, Äther, Chlorbenzol und Tetrachlorkohlenstoff, daß für das Auftreten eines Effektes in hohem Maße der Reinheitsgrad der Flüssigkeit verantwortlich ist. Während bei sorgfältigst gereinigten und getrockneten Präparaten mit geringen Leitfähigkeiten keine bzw. nur unerhebliche Änderungen wenig größer als die Meßfehler festgestellt werden, konnten beim Äther und Chlorbenzol bei künstlicher Erhöhung der Leitfähigkeit durch systematische Steigerung der H^+- und OH^--Ionenkonzentration geringe Zunahmen bis zu einigen Prozenten gemessen werden. Im Gleich-

spannungsfeld wird bei verunreinigten Präparaten ein Polaritätseffekt und eine Abhängigkeit vom Feld, im Wechselfeld eine charakteristische, bei allen Präparaten übereinstimmende Abhängigkeit des Effektes von der Frequenz gefunden. Die Ergebnisse lassen klar erkennen, daß eine meßbare Beeinflussung durch Orientierung polarer Molekeln oder größerer Molekülgruppen im Feld nicht eintritt und kleiner als $1\,^0/_{00}$ sein muß in Übereinstimmung mit der Theorie, die eine Abschätzung der Größenordnung dieser Effekte zuläßt. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß sich zwei entgegengesetzt wirkende Ioneneffekte überlagern: Abnahme der Viskosität infolge der Erwärmung der Flüssigkeit durch den elektrischen Strom; Zunahme durch Transport von Bewegungsgröße durch die im Feld quer zur Strömungsrichtung wandernden Ionen, deren Anzahl von der Natur und dem Reinheitsgrad der Substanzen abhängt. Bei den äußerst geringen Leitfähigkeiten der hier zur Untersuchung gelangten Substanzen tritt allein der letzte Effekt der Ionenbewegung meßbar in Erscheinung. Die Frequenzabhängigkeit erlaubt eine überschlagsweise Berechnung der Ionenbeweglichkeiten im Chlorbenzol und Äther. Die Verhältnisse sind jedoch zu kompliziert und undurchsichtig, um eine einwandfreie Deutung und quantitative Erfassung des Mechanismus der Einwirkung zuzulassen.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. A. Stuart, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit durchführte, möchte ich für die stete Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der Arbeit zuteil werden ließ, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Lebenslauf

Am 19. Januar 1913 bin ich, Helmut Menz, als Sohn des Eisenbahnwerkmeisters Georg Menz in Bromberg geboren. Ich besuchte zunächst die Hindenburg-Oberrealschule zu Bromberg und später die Hindenburg-Oberrealschule zu Eberswalde. Nach bestandener Reifeprüfung und halbjähriger praktischer Ausbildung studierte ich vom Wintersemester 1932/33 ab Mathematik und Naturwissenschaften an der Technischen Hochschule Charlottenburg, den Universitäten Göttingen, Königsberg i. Pr. und Berlin. Diese Dissertation wurde im Jahre 1936 im II. Physikalischen Institut der Universität Königsberg begonnen und im I. Physikalischen Institut der Universität Berlin zu Ende geführt.

Besonderen Dank schulde ich meinen Lehrern G. Joos, E. Kretschmann, R. Pohl, M. Reich, R. Rothe, F. Sauter, R. Schwarz, H. A. Stuart, W. Weber und W. Westphal.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 81/39